Ueber

p-Amidodiphenylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders Universität Erlangen

vorgelegt von

Karl Heucke

aus

Hedersleben

(Prov. Sachsen).

QUEDLINBURG.

Druck von Carl Voges.

1889.

Ueber

p-Amidodiphenylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders Universität Erlangen

vorgelegt von

Karl Heucke

aus

Hedersleben

(Prov. Sachsen).

QUEDLINBURG.

Druck von Carl Voges.

1889.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen im Wintersemester 1888/89 und im Sommersemester 1889 ausgeführt.

Sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, für die vielfache freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Erlangen, S.-S. 1889.

Karl Heucke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0103

Von den Mono-Amidoderivaten und Mono-Nitroderivaten des Diphenylamin's sind nur das p-Amidodiphenylamin und das p-Nitrodiphenylamin bekannt, erst seit kürzester Zeit auch das o-Nitrodiphenylamin.

Das p-Nitrodiphenylamin wird erhalten, indem man zu Benzoyldiphenylamin starke rauchende Salpetersäure im Ueberschuss setzt. Der dabei resultierende Körper löst sich in alkoholischer Kalilauge mit carmoisinroter Farbe, und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelber Körper aus, der aus Alkohol in rothgelben Nadeln mit metallisch blauem Reflex krystallisiert.[1])

Witt erhielt das Mono-Nitrodiphenylamin aus dem Mono-Nitrodiphenylnitrosamin durch Einwirkung von Anilin oder alkoholischem Kali, wodurch die Nitrosogruppe abgespalten wird.[2])

Schöpff teilt in den neuesten Berichten[3]) auch die Darstellung eines o-Nitrodiphenylamin's mit. Dasselbe entsteht durch Kochen von Anilin und o-Chlornitrobenzol am Rückflusskühler; zu langes Erhitzen, sowie Druck ist zu vermeiden. Der Körper krystallisiert in lancettförmigen Blättchen, die bei 75° schmelzen.

---

[1]) Ann. 132. 167.
[2]) Ber. XI. 757.
[3]) Ber. XXII. 900.

Ausser diesen Mononitroderivaten sind auch noch Di-, Tri- und Tetraderivate, auch ein Hexanitrodiphenylamin bekannt, dessen Ammoniumsalz das Aurantia bildet.

Das p-Amidodiphenylamin, sowie auch das p-Diamidodiphenylamin, entstehen durch Reduktion der Nitroderivate und anderer complicierterer Verbindungen, wobei dann entsprechende Spaltungsprodukte auftreten. Auch durch Reduktion von p-Nitrosodiphenylamin entsteht p-Amidodiphenylamin.

Nietzky[1]) beobachtete, dass reines Anilinschwarz durch reducierende Mittel in Paraphenylendiamin und Diamidodiphenylamin zerlegt wird; und O. N. Witt[2]) zeigte, dass Phenylamidoazobenzol bei Behandlung mit Reduktionsmitteln Anilin und Para-Amidodiphenylamin liefert. Es ist dies die Veranlassung gewesen, diese beiden Amidoderivate des Diphenylamin's direkt aus dem Diphenylamin darzustellen.

Beim Anilinschwarz, dem als einfachste Formel C_6H_5N zukommt, ist das Multiplum, infolge der Unbeständigkeit der Salze noch nicht genau aufgeklärt. Indessen berechtigt die bei dem Phenylamidoazobenzol eingetretene Spaltung zur Annahme der Formel:

$$C_6H_5—NH—C_6H_4N=N—C_6H_5.$$

Es ist dies die Muttersubstanz des Tropaeolin's OO (Orange IV.), welches das Kaliumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure darstellt. Auch dieses liefert bei der Reduktion p-Amidodiphenylamin.

O. N. Witt und R. Nietzky erhielten sowohl das Mono-Amidodiphenylamin, als auch das Diamidodiphenylamin durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbin-

[1]) Ber. XI. 1098.
[2]) Ber. XII. 261.

dungen des Diphenylamin's. Versuche, mit Zinn und Salzsäure zu reducieren, schlugen fehl; indessen gelang es mit Zinkstaub und Eisessig. Man löst in Eisessig, fügt vorsichtig Zinkstaub hinzu und vollendet die Reduktion durch Erwärmen, bis das Produkt farblos geworden ist. Nun zieht man mit Wasser aus, macht die Lösung alkalisch und schüttelt mit Aether aus.[1])

Um, wie oben erwähnt, das Tropaeolin zu spalten, verfährt man genau so, nur anstatt Eisessig wendet man verdünnte Essigsäure an.

Nietzky und Witt fanden bei beiden eine übereinstimmende Base, welche sich, sowie ihre Salze, an der Luft leicht rötlich färbt.

Dem Sulfat kommt nach der Analyse die Formel

$$C_6H_5—NH—C_6H_4—NH_2—H_2SO_4$$

zu.

Sie stellten auch die Acetylverbindung der Base her, durch Erwärmen letzterer mit Essigsäureanhydrid und gelangten zu der Formel

$$C_6H_5—NH—C_6H_4—NH. \quad (C_2H_3O.).$$

Durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erhält man aus der wässrigen salzsauren Lösung einen dem Anilinschwarz ähnlichen Niederschlag. Bei weiterer Oxydation liefert das p-Amidodiphenylamin Chinon; ein Beweis, dass die Amid- und Imidgruppe sich in der Parastellung befinden.

Dem Diamidodiphenylamin entsprechend fanden sie für die Acetylverbindung die Formel

$$C_{12}H_{11}N_3 \ (C_2H_3O)_2.$$

Vor ca. 2 Jahren wurde auch im hiesigen Laboratorium das p-Amidodiphenylamin von Ikuta[2]) dargestellt;

---

[1]) Ber. XII. 1491.

[2]) Ann. 243, p. 272.

derselbe erhielt es durch Reduktion von p-Nitrosodiphenylamin mit Zinn- und Salzsäure. Er bekam eine mit Witt und Nietzky übereinstimmende Base vom Schmelzpunkt 66°.

Sehr bemerkenswert ist der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Schwefelsäure suspendiertes Amidodiphenylamin entstehende Diazokörper,

$$C_6H_5—NH—C_6H_4—NH_2.\ H_2SO_4 + H\,NO_2 =$$
$$C_6H_5—NH—C_6H_4—N = NH_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

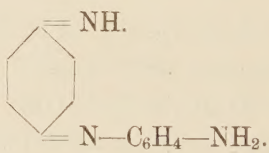
Derselbe wird selbst beim Kochen der wässrigen Lösung nicht zersetzt, indessen ist er dem Licht gegenüber sehr unbeständig.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass das p-Diamidodiphenylamin durch Reduktionsmittel auch aus dem Phenylenblau, dessen Formel

$$\begin{matrix} H_2N—C_6H_4 \diagdown \\ \qquad\qquad\quad N \\ H\,N—C_6H_4 \diagup\!\!\diagup \end{matrix}$$

ist, erhalten werden kann. Es muss somit als die Leukobase des Indamin's (Phenylenblau) angesehen werden, zumal es durch Oxydation leicht wieder herstellbar ist.

Das Indamin kann demnach als Chinondiimid aufgefasst werden, dessen einer Imidwasserstoff durch einen Anilinrest ersetzt ist und dem folgendes Formelbild zukäme:



Interessant ist es nun, wie ich im späteren zeigen werde, dass man durch Oxydation des p-Amidodiphenylamin's ein Chinondiimid erhält, dessen einer Imidwasser-

stoff durch einen Phenylrest ersetzt ist, welches folgende Formel besitzt:

Demnach wäre das p-Amidodiphenylamin als die Leukobase des vorstehenden Phenylchinondiimid's aufzufassen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Otto Fischer stellte ich mir eine grössere Menge von p-Amidodiphenylamin dar, um das Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien zu prüfen.

Bereitung des Ausgangmaterials.

Ich gewann das p-Amidodiphenylamin aus den von O. Fischer und E. Hepp dargestellten[1]), von Ikuta[2]) untersuchten p-Nitrosodiphenylamin, welches leicht aus dem Diphenylnitrosamin infolge Umlagerung mittelst alkoholischer Salzsäure zu erhalten ist, durch Reduktion; da aber Ikuta bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure keine besonders guten Ausbeuten erhalten hatte, so reducierte ich mit Schwefelammonium und erhielt dabei ganz gute Resultate. Ich verfuhr folgendermaassen.

Das p-Nitrosodiphenylamin wird in fünf Teilen Alkohol gelöst und ein Teil Ammoniak hinzugefügt, gelinde erwärmt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Farbe umgeschlagen war. In Wasser gegossen entsteht eine milchige Trübung und nach längerem Stehen scheidet sich dann das p-Amidodiphenylamin, neben geringen Mengen Harz, in schönen langen, weissen Nadeln ab. Nach dem Abfiltrieren nimmt das rohe p-Amidodiphenylamin eine graue Farbe an. Ich krystallisierte dasselbe

[1]) Ber. 19. 1253.
[2]) Ann. 243. 272.

nach dem Trocknen aus Ligroin um und erhielt schöne weisse Nadeln, die sich an der Luft rötlich färben und den Schmelzpunkt 75° zeigen.

Merkwürdig ist, wie schon O. Fischer[1]) darauf aufmerksam gemacht hat, der verschiedene Schmelzpunkt des p-Amidodiphenylamin's, je nach dem angewandten Lösungsmittel beim Krystallisieren.

Lästig ist der harzige Rückstand, der beim Umkrystallisieren des p-Amidodiphenylamin's aus Ligroin verbleibt. Derselbe schliesst noch sehr grosse Mengen der Substanz ein, welche aber schwer zu isolieren ist, da mit dem p-Amidodiphenylamin immer etwas Harz in Lösung geht. Diesen Uebelstand kann man dadurch beseitigen, dass man sich aus dem harzigen Rückstand durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das schwefelsaure Salz darstellt. Das in der Wärme mit grüner Farbe lösliche schwefelsaure Salz filtriert man schnell ab, beim Erkalten scheidet es sich dann in Nadeln aus. Diese werden abfiltriert, mit Wasser angerührt, und dann mit Ammoniak die Base freigemacht. Nun kann man das p-Amidodiphenylamin, ohne dass viel Harz zurückbleibt, in schönen farblosen Nadeln erhalten.

Das schwefelsaure und das salzsaure Salz sind schon oben erwähnt; ich versuchte nun ein Platindoppelsalz herzustellen, erhielt aber auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung einen dunkelgrünen Niederschlag ähnlich dem bei Zusatz von Eisenchlorid.

Das Pikrat ist braungefärbt und verpufft beim Erhitzen.

[1]) Ber. 21. 2614.

Experimenteller Teil.

Das p-Amidodiphenylamin verbindet sich sehr leicht mit Aldehyden, besonders mit dem aromatischen Aldehyden, während bei dem fetten die Condensation ohne wasserentziehende Mittel nicht vor sich geht. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$R.\,CHO + H_2N.\,R = H_2O + R.\,CH = N.\,R.$$

Ich habe das p-Amidodiphenylamin mit den verschiedenartigsten Aldehyden condensiert, dabei zeichnen sich wieder die aromatischen besonders durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus.

Benzyliden-p-Amidodiphenylamin.

Gleiche Moleküle p-Amidodiphenylamin und Benzaldehyd werden in einem Kolben mit einander vermischt. Das Gemisch erwärmt sich schon von selbst und nimmt eine grüne Färbung an. Zur Ausführung der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade, dabei tritt schon bei gelinder Erwärmung Reaktion ein, die dadurch zu erkennen ist, dass sich Wasser abspaltet, welches den oberen

Teil des Kölbchens beschlägt. Ist die Reaktion beendet, so erwärmt man noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade und fügt dann zu dem grünen Krystallbrei Alkohol oder Benzol hinzu, bis sich alles gelöst hat. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert das Benzyliden-p-Amidodiphenylamin in schönen grünen Blättchen, die an der Luft leicht eine braune Färbung annehmen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 107—109°.

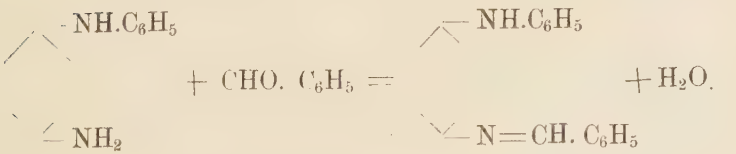
In Alkohol und Aether sind die Krystalle leicht löslich. Durch Salzsäuredämpfe oder ganz verdünnte Salzsäure werden dieselben rot gefärbt. Uebergiesst man das Benzyliden-p-Amidodiphenylamin mit conc. Schwefelsäure, so tritt keine Veränderung ein. Bei gelindem Erwärmen aber nimmt es eine dunkelblaue Farbe an, welche beim Verdünnen mit Wasser durch eintretende Zersetzung verschwindet. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, sogar mit Wasser, tritt ebenfalls Zersetzung ein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,359 gr. Substanz gaben 34,75 ccm. N. bei 741 mm. Druck und einer Temperatur von 22°, entsprechend 10,63 % N.

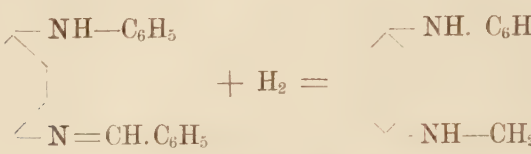
Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2$:	Gefunden:
10,29 % N	10,63 % N

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Benzyl-p-Amidodiphenylamin.

Das Benzyliden-p-Amidodiphenylamin lässt sich durch passende Reduktion in Benzyl-p-Amidodiphenylamin überführen:



Eine solche Anlagerung von Wasserstoff an derartige Condensationsprodukte ist in saurer wässriger Lösung nicht möglich, da diese Körper, wie oben gezeigt, durch Säuren und Anwesenheit von Wasser in ihre Componenten zerfallen.

O. Fischer fand nun, dass diese Verbindungen in Reduktionsprodukte umgewandelt werden können, wenn man absoluten, getrockneten Alkohol und Natrium als reducierende Mittel anwendet.

Das Benzyliden-p-Amidodiphenylamin wurde in trocknen Alkohol gelöst, sodann unter Erwärmen die vierfache Menge Natrium, entweder in kleinen Scheibchen oder in Drahtform eingetragen. Nachdem man sämmtliches Natrium zugegeben hat, giesst man in Wasser und dampft dasselbe etwas ein, wodurch sich nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag abscheidet. Das Filtrat hat einen intensiven Isonitrilgeruch.

Das Benzyl-p-Amidodiphenylamin löst sich leicht in Alkohol und Benzol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in metallisch glänzenden Blättchen. Die Krystalle schwinden schon bei 80° zusammen, schmelzen aber erst bei 124°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,2215 gr. Substanz gaben 0,677 gr. CO_2 und 0,1275 gr. H_2O, entsprechend 83,34 % C und 6,48 % H.

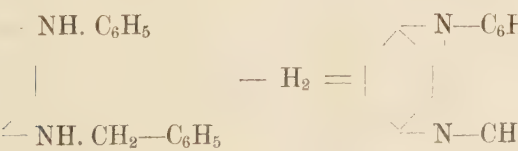
0,1845 gr. Substanz gaben 16,6 cm. N. bei einem Druck von 744 mm. und einer Temperatur von 21° C, entspricht 10,02 % N.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$:	Gefunden:
83,21 % C	83,34 % C
6,58 % H	6,48 % H
10,21 % N	10,02 % N.

Ich versuchte auch mit Schwefelammonium zu reducieren und verfuhr dabei ebenso, wie bei der oben angegebenen Reduktion des p-Nitrosodiphenylamin's. Dabei wurde ein weisser Niederschlag abgeschieden, den ich anfangs für Schwefel hielt, beim Verbrennen desselben auf dem Platinblech trat aber nicht der Geruch nach schwefliger Säure, sondern ein penetranter, an das Carbylamin erinnernder, Geruch auf. Im Filtrat zeigte sich auch beim Verdünnen mit Wasser die Abscheidung von Amidodiphenylamin. Es war also Spaltung eingetreten, und hatte dann das Schwefelammonium auf den Benzaldehyd, unter Bildung von Thiobenzaldin, eingewirkt.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich, als ich mit wasserfreiem alkoholischem Ammoniak operierte.

Ich beabsichtigte nun die beiden Wasserstoffatome, welche an die beiden Stickstoffatome gebunden sind, zu eliminieren, um zwischen den beiden Stickstoffatomen eine Bindung herzustellen und einen Körper von folgender Constitution zu erhalten:



Als Oxydationsmittel wandte ich Quecksilberoxyd an. Ich löste das Benzyl-p-Amidodiphenylamin in Benzol, fügte die doppelte Menge Quecksilberoxyd hinzu und nach kurzer Zeit ging die gelbe Farbe des Oxydes in schwarz über. Nun erwärmte ich noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler, filtrierte dann, destillierte das Benzol ab und krystallisierte den dunkelgefärbten Rückstand aus Ligroin um.

Obschon also das Quecksilberoxyd in Oxydul übergegangen war, so zeigte doch der Schmelzpunkt von 109°, dass Rückbildung eingetreten war und dass sich also Benzyliden-p-Amidodiphenylamin gebildet hatte.

$$\begin{array}{l} -NH.\ C_6H_5 \\ | \\ -NH.\ CH_2—C_6H_5 \end{array} + 2\,HgO = \begin{array}{l} -NH.\ C_6H_5 \\ \\ -N = CH.\ C_6H_5. \\ + Hg_2O \quad + H_2O. \end{array}$$

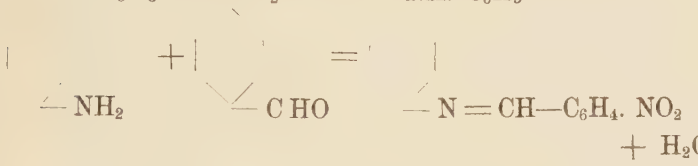
Ich lasse nun noch einige Condensationen mit Aldehyden folgen.

p-Nitrobenzyliden-p-Amidodiphenylamin.

Die gleichen Moleküle p-Amidodiphenylamin und p-Nitrobenzaldehyd werden mit einander innig gemengt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Schon bei gelinder Erwärmung tritt Reaktion ein, die dadurch zu erkennen ist, dass sich die Masse rötlich färbt und sich Wasser abspaltet, welches den oberen Teil des Kölbchens beschlägt. Es resultiert ein tiefroter Körper, der sich in Aether, Alkohol und Ligroin nicht löst, aus Benzol aber in kleinen roten Nadeln, die sich ähnlich den Korallen aneinanderreihen, krystallisiert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0,173 gr. Substanz gaben 0,454 gr. CO_2 und 0,082 gr. H_2O, entsprechend 71,56 % C und 5,26 % H.

0,187 gr. Substanz gaben 0,4929 gr. CO_2 und 0,088 gr. H_2O, entsprechend 71,88 % C und 5,22 % H.

0,201 gr. Substanz gaben 23 ccm. N. bei 750 mm. Druck und einer Temperatur von 16° C. entspricht 13,16 % N.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
71,92 % C	71,56 und 71,88 % C
4,74 % H	5,26 und 5,22 % H
13,24 % N	13,16 % N.

Auf dieselbe Weise lässt sich auch der m-Nitrobenzoldehyd mit p-Amidodiphenylamin condensieren, es entsteht dabei ein gelber Körper, der aus Alkohol in schönen gelben Blättchen krystallisiert. Zum Unterschied von dem p-Nitrobenzyliden-p-Amidodiphenylamin löst sich die meta-Verbindung leicht in Aether, Alkohol und Benzol mit gelber Farbe auf.

Der Schmelzpunkt liegt bei 123°.

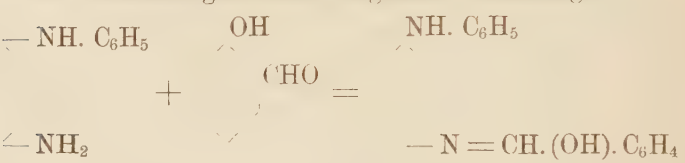
o-Oxybenzyliden-p-Amidodiphenylamin.

Bringt man p-Amidodiphenylamin und Salicylaldehyd in aequivalenten Mengen auf dem Wasserbade zusammen

und erhitzt einige Zeit, so färbt sich die Masse dunkelrot, und das p-Amidodiphenylamin löst sich in dem Aldehyd auf. Fügt man dann zu dieser Lösung einige Tropfen Alkohol, so erstarrt dieselbe zu einem Brei dunkelgelber Krystalle, die sich in heissem Alkohol lösen. Aus Benzol krystallisiert der Körper in braunen Prismen, welche zerrieben eine gelbe Farbe zeigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

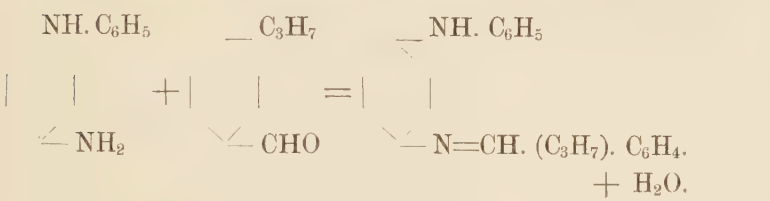
0,239 gr. Substanz gaben 0,6954 gr. CO_2 und 0,121 gr. H_2O, entspricht 79,36 % C und 5,62 % H.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
79,16 % C	79,36 % C
5,55 % H	5,62 % H.

Condensation mit Cuminol.

Bringt man gleiche Moleküle p-Amidodiphenylamin und Cuminol für sich in einem Kolben zusammen, so erhält man eine dunkelrote flüssige Masse, die sich auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verändert, aber unter Hinzufügung von etwas Alkohol und nochmaligem Erhitzen auf dem Wasserbade zu gelblich grünen Krystallen erstarrt. Dieselben hatten, aus Alkohol umkrystallisiert, eine dunkelbraune Farbe und die Form von Prismen. Zerrieben zeigen auch diese eine gelbe Farbe. Der Geruch derselben erinnert an das Citronat.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,163 gr. Substanz gaben 0,5025 gr. CO_2 und 0,1025 gr. H_2O, entsprechend 84,66 % C und 6,98 % H.

0,183 gr. Substanz gaben 14,8 ccm. N. bei einem Druck von 741 mm. und einer Temperatur von 16° C entsprechend 9,18 % N.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2$:	Gefunden:
84,2 % C	84,66 % C
7,01 % H	6,98 % H
8,89 % N	9,18 % N.

Condensation mit Furfurol.

Während bei den Aldehyden der aromatischen Reihe die Condensationen sehr leicht, meist schon in der Kälte von statten gingen, verläuft die Reaktion bei dem Furfurol nicht so glatt.

p-Amidodiphenylamin und Furfurol wurden in äquivalenten Mengen auf dem Wasserbade erhitzt. Die Base löste sich in dem Furfurol auf und zwar mit roter Farbe, nach längerem Erhitzen wurde die Masse syrupartig und schied unter Hinzufügung einiger Tropfen Alkohol eine gelbe Krystallmasse ab, die sich in einer grösseren Menge Alkohol auflöste. Bei nun erfolgtem Eindampfen wurde die Masse fest. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz

besitzt eine gelblich braune Farbe, zerrieben eine hellgelbe und hat die Form von Prismen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} NH.\ C_6H_5 \\ | \\ -NH_2 \end{array} + C_4H_3O.CHO. = \begin{array}{l} NH.\ C_6H_5 \\ | \\ N=CH.\ C_4H_3O. \end{array} + H_2O.$$

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,15745 gr. Substanz gaben 14,9 ccm. N. bei einem Druck von 748 mm. und einer Temperatur von 12° C, entsprechend 11,05 % N.

0,1745 gr. Substanz gaben 0,4995 gr. CO_2 und 0,0805 gr. H_2O. entsprechend 77,96 % C und 5,12 % H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
77,86 % C	77,96 % C
5,34 % H	5,12 % H
10,68 % N	11,05 % N

Condensation mit Oenanthol.

Meine Vermuthung, dass bei dem fetten Aldehyd, dem Oenanthol, die Condensation noch schwieriger von statten gehen würde, bestätigte sich vollkommen. Denn das p-Amidodiphenylamin löste sich in dem Oenanthol auf und wurde selbst nach längerem Erhitzen und auf Zusatz von absolutem Alkohol nicht fest. Es blieb immer eine syrupartige, dunkelgelbe Flüssigkeit. Ich versuchte nun die Reaktion in der Weise herbeizuführen, dass ich auf 1 Molekül Aldehyd, 2 Moleküle Base anwandte und folgende Gleichung stattfände:

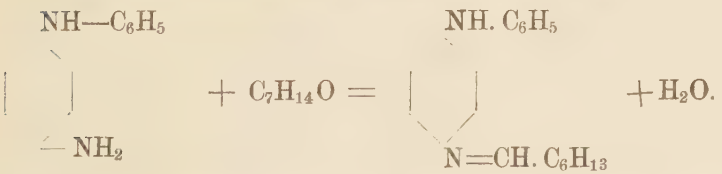
$$R.\,CH\,O + \begin{matrix} HHN.\,R \\ HHN.\,R \end{matrix} = R.\,CH\!\begin{matrix} HN.\,R \\ HN.\,R \end{matrix} + H_2O$$

Aber auch hier bekam ich nur eine syrupartige Flüssigkeit, aus der allerdings bei längerem Stehen nadelförmige Krystalle anschossen, die sich aber als überschüssiges p-Amidodiphenylamin erwiesen.

Bringt man aber das p-Amidodiphenylamin und Oenanthol mit wasserentziehenden Mitteln zusammen, so wirken dieselben auf einander ein. Es findet dabei eine geringe Wärmeentwickelung statt, die Masse wird fest, unter Hinzufügung von etwas absolutem Alkohol und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet man die Reaktion. Man erhält so einen gelblichroten, festen Körper. Als Condensationsmittel gebrauchte ich Chlorzink und saures, schwefelsaures, getrocknetes Kali. Letzteres ist insofern vorzuziehen, als es sich bequemer trennen lässt.

Man kocht andauernd mit absolutem Alkohol, filtriert schnell und lässt dann auskrystallisieren. Die abfiltrierten Krystalle, welche die Form kleiner, verfilzter Nadeln haben werden mit absolutem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man einen blendend weissen Körper, welcher sich in Aether und Alkohol in der Kälte nicht lösst.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,15 gr. Substanz gaben 14,1 ccm. N. bei einem Druck von 738 mm. und einer Temperatur von 17° C, entsprechend 10,5 % N.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2$:	Gefunden:
10,00 % N	10,5 % N.

Der Schmelzpunkt liegt bei 245°.

Condensation mit Traubenzucker.

Das p-Amidodiphenylamin condensirt sich auch mit wasserfreiem Traubenzucker. Man erwärmt gleiche Moleküle p-Amidodiphenylamin und Traubenzucker in alkoholischer Lösung unter Hinzufügung von saurem schwefelsaurem, getrocknetem Kali auf dem Wasserbade; dabei geht die helle Farbe der Lösung in eine dunkle über. Filtriert man von dem sauren schwefelsauren Kali ab, dann scheidet sich das Condensationsprodukt in kleinen Kryställchen als pulveriger brauner Niederschlag ab. Man filtriert ab und wäscht mit etwas Alkohol nach.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei einer angestellten Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O_5$:	Gefunden:
8,09 % N	7,61 % N

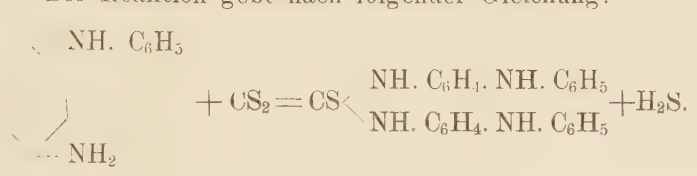
0,114 gr. Substanz lieferten nämlich 7,75 ccm. N. bei einem Druck von 741 mm. und einer Temperatur von 19°, entspricht 7,61 % N.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff.

Bringt man gleiche Teile von Schwefelkohlenstoff, Alkohol und p-Amidodiphenylamin in einem Kolben zusammen, so findet schon in der Kälte Reaktion statt, indem sich das Gemisch erwärmt und zu einem milchigen Brei wird. Erhitzt man dann längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so löst sich zuerst alles

wieder auf, erstarrt dann aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu einem gelben, harten Körper (ähnlich dem Sulfocarbanilid). Sodann wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert, und das erhaltene Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 180°.

Die Reaktion gebt nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1905 gr. Substanz gaben 0,514 gr. CO_2 und 0,101 gr. H_2O, entsprechend 73,49 % C und 5,89 % H.

0,21 gr. Substanz gaben 25,75 ccm. N. bei einem Druck von 733 mm. und einer Temperatur von 19° C, entspricht 13,58 % N.

0,205 gr. Substanz gaben 0,1215 gr. $BaSO_4$, entsprechend 8,1 % S.

Vorstehende Schwefelbestimmung wurde im geschlossenen Rohr ausgeführt mittelst HNO_3; als ich mit Salpeter und Soda die Oxydation zu erzielen suchte, fand ich merkwürdiger Weise genau die Hälfte der berechneten Menge S.

Berechnet für $C_{25}H_{22}N_4$ S:	Gefunden:
73,18 % C.	73,49 % C.
5,36 % H.	5,89 % H.
13,66 % N.	13,58 % N.
7,80 % S.	8,1 % S.

Als Sulfoharnstoff muss vorstehender Körper ein Senföl geben beim Behandeln mit Salzsäure, dabei musste folgende Reaktion von statten gehen:

$$CS \begin{matrix} NH.\ C_6H_4.\ NH.\ C_6H_5. \\ NH.\ C_6H_4.\ NH.\ C_6H_5. \end{matrix} = CSN.\ C_6H_4.\ NH.\ C_6H_5 + \begin{matrix} \\ -NH.\ C_6H_5 \end{matrix}$$

$$- NH_2.$$

Ich brachte also 1 gr. der Substanz mit der 3fachen Menge Salzsäure in einen kleinen Kolben und kochte $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler, goss dann die ganze Masse in Wasser und versuchte das gebildete Senföl mit Wasserdämpfen überzutreiben; erhielt aber nichts. Den Rückstand krystallisierte ich aus verdünntem Alkohol um und fand den Schmelzpunkt 174°. Anfangs glaubte ich, es sei ein salzsaures Salz, aber eine Reaktion auf Chlor ergab ein negatives Resultat.

Dann meinte ich, es sei ein Körper von ähnlicher Zusammensetzung als die Senföle und machte eine Schwefelbestimmung; die Formel verlangt:

	Gefunden:
14,16 % S	8,08 % S.

Es ist demnach unveränderte Substanz.

Ich stellte nun meine Versuche im geschlossenen Rohr an, konnte aber bei längerer oder geringer Zeitdauer des Erhitzens auf 150 bis 160° keine Resultate erzielen; entweder machte sich ein intensiver Schwefelwasserstoffgeruch beim Oeffnen der Röhren bemerkbar oder die Substanz war unverändert geblieben.

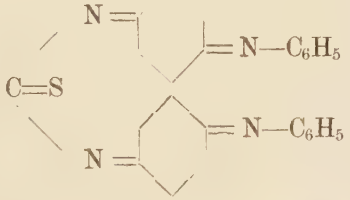
Ich versuchte nun den Sulfoharnstoff zu entschwefeln. Dazu löste ich denselben in Alkohol und kochte längere Zeit am Rückflusskühler mit Quecksilberoxyd; dabei ging allerdings die gelbe Farbe des Oxydes in eine dunkle über, sah aber eher der des Oxyduls als der des Sulfides

ähnlich. Ich filtrierte ab und krystallisierte aus der alkoholischen Lösung aus, es resultierten blassgrüne, kleine Tafelchen, welche den Schmelzpunkt 117° zeigten.

Eine Entschwefelung hatte nicht stattgefunden, denn die Substanz erwies sich als schwefelhaltig, vielmehr scheint folgende Reaktion stattgefunden zu haben:

$$CS\begin{matrix}NH.C_6H_4.NH.C_6H_5.\\NH.C_6H_4.NH.C_6H_5.\end{matrix} + 4HgO = CS\begin{matrix}N-C_6H_4-N-C_6H_5\\N-C_6H_4\quad N-C_6H_5\end{matrix} + 2Hg_2O + 2H_2O.$$

Vielleicht ist die Substanz ein Chinonimidabkömmling von folgender Struktur:



Die Analyse lieferte hierfür stimmende Angaben:

0,168 gr. Substanz gaben 0,458 gr. CO_2 und 0,0809 gr. H_2O, entsprechend 74,28 % C und 4,74 % H.

0,078 gr. Substanz gaben $10_{,00}$ ccm. N. bei einem Druck von 736 mm. und einer Temperatur von 19°, entspricht 14,26 % N.

Berechnet für $C_{25}H_{18}N_4S$:	Gefunden:
73,89 % C	74,28 % C
4,44 % H	4,74 % H
13,79 % N	14,26 % N.

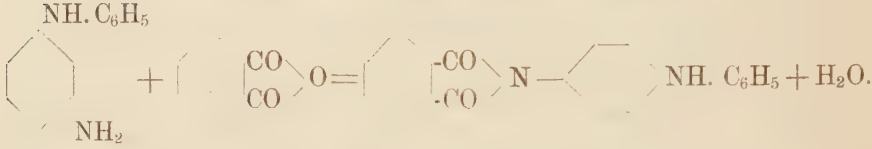
Einwirkung von Pthalsäureanhydrid.

Ein gr. p-Amidodiphenylamin wurde mit dem gleichen Molekül Pthalsäureanhydrid im Oelbade auf 180° erhitzt,

bis die zuerst flüssige Masse fest geworden war, und keine Wasserdämpfe mehr bemerkt werden konnten. Ich erhielt eine grüne Schmelze, welche sich kaum in Alkohol löst, auch nicht in Aether, Ligroin und Benzol, sowie in Schwefelkohlenstoff. In Eisessig ist dieselbe, wennschon ebenfalls ziemlich schwer, so doch löslich und scheidet sich beim Erkalten in grünen Nadeln ab.

Der Schmelzpunkt liegt bei 270°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse ergab folgende Werte:

0,195 gr. Substanz gaben 0.5476 gr. CO_2 und 0,0865 gr. H_2O, entsprechend 76,51 % C 4,96 % H.

0,148 gr. Substanz gaben 11,6 ccm. N. bei einem Druck von 750 mm. und einer Temperatur von 16° C, entspricht 9,01 % N.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
76,44 % C	76,51 % C
4,46 % H	4,96 % H
8,91 % N	9,01 % N.

Alle diejenigen Condensationsprodukte, welche aus Aldehyd und Base resultieren, werden durch verdünnte Säuren in ihre Componenten gespalten; während die beiden Körper aus Schwefelkohlenstoff und Pthalsäureanhydrid beständig sind.

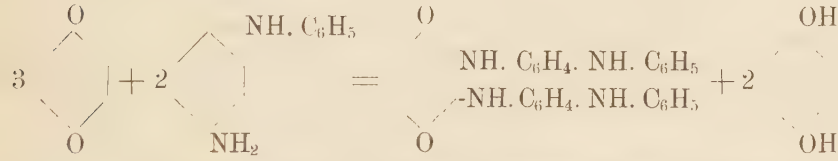
Erwärmt man die Körper mit conc. H_2SO_4, so geben sie charakteristische Färbungen, welche aber beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwinden. So sind bei Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Pthalsäureanhydrid und

Schwefelkohlenstoff die Färbungen blau, beim Salicylaldehyd und Furfurol grün, beim Oenanthol rosa.

Einwirkung von Chinon.

Anilin und Chinon wirken bekanntlich in der Weise auf einander ein, dass 3 Chinon mit 2 Anilin in Wechselwirkung treten, und sich dabei Chinonanilid und 2 Hydrochinon bilden.

Genau so wirken auch p-Amidodiphenylamin und Chinon auf einander. Bringt man beide in Alkohol gelöst zusammen, so scheidet sich sofort ein amorpher schwarzer Niederschlag aus. Der Prozess geht nach folgender Gleichung:



Der Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Er löst sich nicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Benzol, auch nicht in einem Gemisch von Ligroin und Benzol.

Er lässt sich auch nicht sublimieren.

Der Schmelzpunkt liegt über 360 °.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,204 gr. Substanz gaben 0,5711 gr. CO_2 und 0,0985 gr. H_2O, entsprechend 76,36 % C und 5,36 % H.

0,225 gr. Substanz gaben 23,2 ccm. N. bei einem Druck von 740 mm. und einer Temperatur von 20 °, entsprechend 11,48 % N.

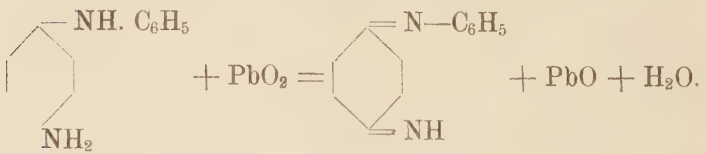
Berechnet für	Gefunden:
76,28 % C	76,36 % C
5,08 % H	5,36 % H
11,86 % N	11,48 % N

Phenylchinondiimid.

Ich versuchte nun das p-Amidodiphenylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von NaOH mit Luft zu oxydieren. Beim Durchleiten von Luft durch diese Lösung, scheidet sich anfangs auch ein geringer gelber Niederschlag ab, aber in sehr minimaler Menge, der auch bald, bei längerem Durchleiten der Luft, verschwindet. Auf diese Weise lässt sich also die gewünschte Oxydation nicht erzielen, denn selbst bei langem Luftdurchleiten erhält man kein Resultat, es tritt dabei aber jedesmal, besonders nach einigem Stehen, ein intensiver Carbylamingeruch auf, auch scheiden sich einige Nadeln ab, die aber nur unverändertes p-Amidodiphenylamin sind.

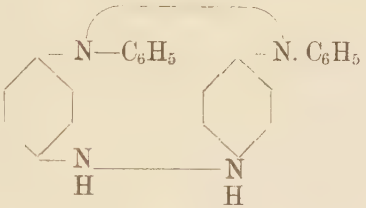
Sehr leicht gelangt man zu dem erwünschten Resultate auf folgende Weise. Man löst das p-Amidodiphenylamin in absolutem Aether, fügt zu dieser Lösung Bleisuperoxyd und schüttelt gut durch; es geht hierbei die hellgelbe Farbe der Lösung in eine dunkle über. Nun filtriert man schnell ab und erhält nach dem Verdampfen des Aethers ein dunkles Oel, das bei längerem Reiben mit dem Glasstabe und unter Hinzufügung von etwas Holzgeist braune Krystalle abscheidet und bald fest wird. Man saugt ab, trocknet auf dem Tonteller und schreitet direkt zur Analyse.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:

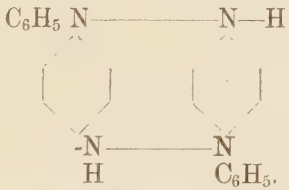


Der Schmelzpunkt der über H_2SO_4 getrockneten Substanz liegt bei 208 °.

Auffallend ist dieser hoch gelegene Schmelzpunkt des Körpers. Man kann infolgedessen die Formel nicht als eine so einfache hinstellen, sondern es ist wohl anzunehmen, dass sich mehrere Moleküle vereinigen. Es sind dann verschiedene Fälle möglich. Treten zwei Moleküle zusammen, so könnte man einmal, wenn die Bindung zwischen den beiden nicht phenylierten Imidgruppen stattfindet, folgende Formel annehmen:



andrerseits wäre der Fall möglich, dass die Bindung über Kreuz stattfindet, also zwischen Imid- und phenylierter Imidgruppe:



Indessen ist überhaupt kein bestimmter Schluss in dieser Richtung zu ziehen, da möglicherweise auch noch mehr Moleküle zusammengetreten sein können.

Auch der Umstand, dass, wie unten gezeigt wird, der Körper durch Reduktion in p-Amidodiphenylamin übergeführt wird, steht der Annahme, dass sich mehrere Moleküle vereinigen, nicht hindernd entgegen, da die Bindung zwischen 2 Stickstoffatomen durch Reduktion sehr leicht gelöst wird.

Die Analyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,4085 gr. Substanz wurden 5 Stunden auf 70° erhitzt und verloren dabei 0,0125 gr., entspricht 3,6 % Verlust.

0,1295 gr. Substanz gaben 11,5 ccm. N. bei einem Druck von 742 mm. und bei einer Temperatur von 20°, entspricht 9,91 % N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2 + (CH_3.OH)_3$:	Gefunden:
3,45 % Alkohol	3,6 % Alkohol
10,09 % N	9,91 % N.

Die bei 70° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1977 gr. Substanz gaben 0,574 gr. CO_2 und 0,1097 gr. H_2O, entsprechend 79,16 % C und 6,06 % H.

0,085 gr. Substanz gaben 12,15 ccm. N. bei einem Druck von 734 mm. und einer Temperatur von 20° C, entspricht 15,71 % N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$:	Gefunden:
79,12 % C	79.16 % C
5,5 % H	6,06 % H
15,38 % N	15,71 % N.

Ich versuchte nun durch Reduktion das p-Amidodiphenylamin zu erhalten, indem ich deshalb die Substanz in Eisessig löste, Zinkstaub hinzufügte und gelinde erwärmte. Die dunkelblaue Lösung geht in schmutziggrün über, diese Lösung wird von Zinkstaub abfiltriert und in Wasser gegossen, dabei scheidet sich dann ein hellgrauer Niederschlag ab, der allerdings als p-Amidodiphenylamin erkannt wurde, aber sehr gering ist.

Auch die Reduktion mit Schwefelammonium liefert nur eine geringe Menge, der grössere Teil bleibt unverändert zurück.

Sehr leicht geht die Reduktion von statten, wenn man das Imid mit alkoholischem Schwefelammonium im ge-

schlossenen Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt, nachdem in Wasser gegossen, schied sich dann das p-Amidodiphenylamin aus.

Aus diesem Grunde muss man, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, das p-Amidodiphenylamin als die Leukobase des Phenylchinondiimid's auffassen, da das eine aus dem andern durch passende Reduktion oder Oxydation erhalten werden kann.

Azophenin aus Phenylchinondiimid.

Bringt man Phenylchinondiimid mit 4 Anilin und 1 HCl. Anilin zusammen in eine Schaale und erhitzt gelinde auf dem Wasserbade, bis das ganze fest geworden ist, so findet Azopheninbildung statt. Der Schaaleninhalt wird mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol, zuletzt mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht, um die dabei gebildeten blauen Farbstoffe zu entfernen. Der dann verbleibende Rückstand wird mit Xylol ausgekocht und löst sich dabei mit roter Farbe auf, beim Einengen krystallisiert dann das Azophenin in kleinen braunen Täfelchen aus.

Dass wirklich Azopheninbildung stattgefunden hat, zeigt einerseits der bei 238° gefundene Schmelzpunkt, andrerseits einige für das Azophenin charakteristische Reaktionen; so die Fluorindinbildung. Man erhitzt vorsichtig, fügt dann H_2SO_4 hinzu und löst in verdünntem Alkohol, man erhält so eine blaue Lösung mit roter Fluorescenz. Noch schöner ist die Fluorescenz, die man erhält, wenn man diese Lösung alkalisch macht und dann mit Aether ausschüttelt. Dieselbe erinnert an das Magdalarot.